

Translation of Citation 3**Japanese Patent Public Disclosure No. 232924/95****Japanese Patent Application No. 45281/94****Filed: February 18, 1994****Applicant: Ishihara Sangyo Kaisha Ltd.****Title of Invention:****Titanium Oxide Fine Particles and Method of Producing
Same****Claims**

1. Titanium oxide fine particles, characterized in that the particles exhibit photoluminescence in the ultraviolet region at room temperature upon irradiation with UV light.

2. The titanium oxide fine particles according to claim 1, characterized in that the crystalline form of the particles is amorphous.

3. A method of producing titanium oxide fine particles, characterized in that a titanium compound is hydrolyzed or neutralized with alkali at a temperature of 25°C or less.

4. The method according to claim 3, characterized in that the titanium compound is hydrolyzed or neutralized at a temperature range from -10°C to 10°C.

5. A photoluminescence material emitting light in the ultraviolet region, characterized in that it contains the titanium oxide fine particles according to claim 1.

Detailed Descriptions**[0002]**

Photoluminescence is a phenomenon that a substance absorbs light energy and emits light without accompanying heat. Semiconductor materials such as zinc sulfide and titanium oxide exhibit the phenomenon and they are used as various photoluminescence materials in a fluorescent tube, a display, a laser, etc.

[0004]

The average diameter of the titanium oxide fine particles according to the present invention is, as measured by X-ray diffraction, 10 nm or less, preferably 5 nm or less, more preferably 3 nm or less, and most preferably 1 nm or less.

Citation 3

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-232924

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl°

C01G 23/04

識別記号

B

序内整理番号

P 1

技術表示箇所

C09K 11/08

A 9280-4H

11/67

CPB

9280-4H

審査請求 未請求 請求項の改5 FD (全 8 頁)

(21)出願番号

特願平6-45281

(71)出願人

000000354
石原産業株式会社

(22)出願日

平成6年(1994)2月16日

(72)発明者

柳田 祥三
兵庫県川西市鷹谷2丁目10-13

(72)発明者

和田 勝二
大阪府豊中市西森が丘2丁目2-3 344
号室

(72)発明者

村越 敏
大阪府吹田市円山町30-548

(72)発明者

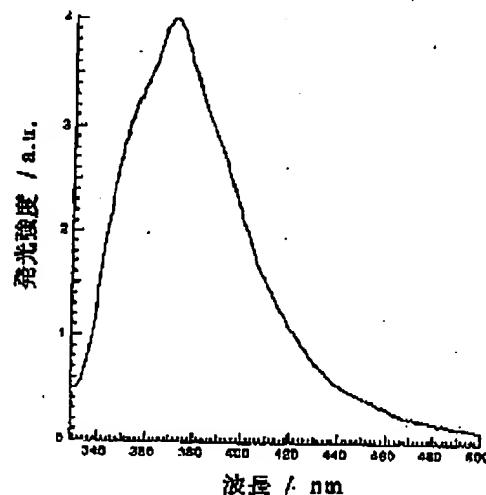
雪田 寧一
大阪府箕面市小野原東5丁目8-34 ホウ
イトハイツ105号室

(54)【発明の名称】 酸化チタン微粒子およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】紫外線の照射により、室温下、紫外域での光ルミネッセンスを有する酸化チタン微粒子であって、25°C以下の温度、好ましくは-10~10°Cの温度で、チタン化合物を加水分解またはアルカリで中和して得る。

【効果】この酸化チタン微粒子を用いた光ルミネッセンス材料は、紫外域の発光を有するため、レーザーなどの種々の光ルミネッセンス材料として有用である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】室温下、紫外線の照射により、紫外域での光ルミネッセンスを有することを特徴とする酸化チタン微粒子。

【請求項2】その結晶型がアモルファス状であることを特徴とする請求項1に記載の酸化チタン微粒子。

【請求項3】25°C以下の温度で、チタン化合物を加水分解またはアルカリで中和することを特徴とする酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項4】-10~10°Cの温度で、加水分解または中和することを特徴とする請求項3に記載の酸化チタン微粒子の製造方法。

【請求項5】請求項1に記載の酸化チタン微粒子を含有してなることを特徴とする紫外域で発光する光ルミネッセンス材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は紫外域での光ルミネッセンスを有する酸化チタン微粒子に関する。さらに、その酸化チタン微粒子を用いた光ルミネッセンス材料に関する。

【0002】

【従来の技術】物質が光エネルギーを吸収して、熱を伴わない発光をする現象を光ルミネッセンスという。この現象が観測される物質としては、たとえば、硫化亜鉛、酸化チタンなどの半導体が挙げられ、これを、蛍光灯、ディスプレー、レーザーなどの種々の光ルミネッセンス材料に用いている。酸化チタンに関しては、ソリッドステイト コミュニケーション (Solid State Comm.) 第87巻、第847頁~第850頁(1983)、ジャーナル オブ ソリッド ステイト ケミストリー (J. Solid State Chem.) 第61巻、第135頁~第136頁(1986) に、酸化チタンの単結晶を用いて可視光域での光ルミネッセンスを観測したことが報告されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】紫外域の発光を有するレーザーなどの光ルミネッセンス材料が、近年、開発されている。しかしながら、酸化チタンに関しては、前記の従来技術のように、可視光域での光ルミネッセンスが観測されているにすぎない。しかも、それに用いた酸化チタンは、工業化し難い酸化チタンの単結晶であり、その光ルミネッセンスは液体窒素の沸点以下の温度で観測された場合が多い。このため、酸化チタンを用いた、紫外域の発光を有する光ルミネッセンス材料は未だ開発されていないのが現状である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者はかねてより、酸化チタンの機能性材料としての高付加価値化について検討を重ねてきているが、その過程において、光ル

(2)

特開平7-232924

2

ミネッセンスを有する酸化チタンに関する研究を行った。その結果、(1) 酸化チタン微粒子に紫外線を照射すると、意外にも、室温下で、紫外域での光ルミネッセンスが観測されたこと、(2) 25°C以下の温度、好ましくは-10~10°Cの温度で、チタン化合物を加水分解またはアルカリで中和する方法が、前記の酸化チタン微粒子を簡便、かつ、効率よく得ることができること、(3) 前記の酸化チタン微粒子は、光ルミネッセンス粒子やレーザー発振器などの光ルミネッセンス材料に有用であることを見出し、本発明を完成了。すなわち、本発明は、室温下、紫外線の照射により、紫外域での光ルミネッセンスを有する酸化チタン微粒子を提供することにある。また、その酸化チタン微粒子を用いた光ルミネッセンス材料を提供することにある。

【0005】本発明の酸化チタン微粒子は、紫外線を照射すると、室温下でも、紫外域での光ルミネッセンスが観測される酸化チタンである。本発明の酸化チタン微粒子に、たとえば、実施例のように、310nmの波長の紫外線を照射すると、370nmの波長をピークとするような紫外域での発光が認められるものである。本発明において、酸化チタンとは酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の酸化チタンあるいは水酸化チタン、含水酸化チタンを意味する。それらの結晶型はアナタース型、ルチル型、アモルファス状があるが、紫外域の発光の効率がよいためアモルファス状の酸化チタンが好ましい。本発明において、アモルファス状とは、X線回折や電子回折では結晶型が同定できないものをいう。本発明の酸化チタン微粒子の平均粒子径は、X線回折で測定して10nm以下、好ましくは5nm以下、より好ましくは3nm以下、もっとも好ましくは1nm以下であり、下限はアモルファス状の酸化チタンのように平均粒子径が測定できない範囲であってもかまわない。

【0006】本発明の酸化チタン微粒子は、25°C以下、好ましくは-10~10°C、より好ましくは-5~5°Cの温度で、必要に応じて核形成用種子の存在下に、チタン化合物を加水分解またはアルカリで中和して得られる。加水分解や中和の温度が25°Cより高いと、酸化チタンの結晶成長が起りやすく、得られた酸化チタンは紫外域での光ルミネッセンスが観測され難い。前記のチタン化合物としては、たとえば、チタンの硫酸塩、塩化物、硝酸塩、アルカリシドなどを用いることができる。中和に用いるアルカリとしては、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、アミン類など種々のアルカリが挙げられる。前記の加水分解や中和の反応に用いる溶媒としては、所定の反応温度で凝固しないものであればよく、たとえば、水、アセトニトリル、四塩化炭素などが好ましい。本発明においては、加水分解や中和の反応は、不活性ガスの雰囲気下で行うのが好ましい。また、本発明において

(3)

特開平7-232924

4

3
は、酸化チタン微粒子の分散性を改善するために、酸化チタン微粒子の表面を、陰塩化物、酸無水物などの有機物で修飾することもできる。このようにして得られた酸化チタン微粒子は、その状態で用いることができるが、必要に応じて、酸化チタン微粒子を分別し、洗浄し、乾燥してもよい。分別は通常の過濾、傾斜法、蒸発乾固などの方法によって行うことができる。乾燥は任意の温度で行うことができるが、100～200°Cの温度が適当である。

【0007】本発明の酸化チタン微粒子は、たとえば、水や有機溶媒あるいは電解質を含む溶液に分散した状態、バインダーあるいは固体電解質を含むバインダーに分散した状態、支持体に担持あるいは接觸した状態、さらには、酸化チタン微粒子を粉末の状態、該粉末を粉碎した状態、該粉末を成形した状態で用いることができる。この酸化チタン微粒子に紫外線よりも短波長の光を含有した光を照射すると、紫外域の発光を有する光ルミネッセンス材料とすることができます。光の照射量や照射時間などは使用場面に応じて適宜設定できる。

【0008】

【実施例】

実施例1

アルゴンガス不活性雰囲気下、1°Cの温度に保持した脱水アセトニトリル500ミリリットルに、指冷下、四塩化チタン（試験特級）を0.28ミリリットル添加した後、さらに純水を0.09ミリリットル添加し、3時間攪拌した後、5°Cの温度を保持して一晩放置した。次いで、前記の液からアセトニトリルを除去して得られた粉末を一晩減圧乾燥して、本発明の酸化チタン微粒子（試料A）を得た。なお、この試料Aの電子顕微鏡像は酸化チタン特有のリングが見られずアモルファスの状態であ**

*った。また、この試料Aの平均粒子径は測定できなかっ
た。

【0009】前記の試料A 2mLを10ミリリットルのメタノールに添加して、超音波で分散した後、冰冷アルゴンガスで30分間パーリングして液中の溶存酸素を取り除いて、酸化チタン微粒子の分散液を得た。得られた分散液を、室温下、310nmの波長の紫外線を照射したところ、図1に示すような370nmの波長にピークを持つ光ルミネッセンスが観測され、この分散液は光ルミネッセンス材料として有用であることがわかった。

【0010】本発明の酸化チタン微粒子が、室温下、紫外線の照射により、紫外域での光ルミネッセンスを有する理由については明らかでないが、従来、紫外域での光ルミネッセンスが観測されない酸化チタンであっても、数ナノメートル以下の大きさまで細かくすると、量子サイズ効果により照射したエネルギーレベルが現れ酸化チタンのバンドギャップの広がりが生じるため、紫外域での光ルミネッセンスが観測されたものと推察される。

【0011】

20 【発明の効果】本発明の酸化チタン微粒子は、室温下、紫外線の照射により、紫外域での光ルミネッセンスを有する酸化チタンであって、25°C以下の温度、好ましくは-10～10°Cの温度で、チタン化合物を加水分解またはアルカリで中和して得られる。本発明の酸化チタン微粒子を用いた光ルミネッセンス材料は、紫外域の発光を有するため、レーザーなどの種々の光ルミネッセンス材料として有用である。

【図面の簡単な説明】

図1は、実施例1で得られた試料Aに310nmの波長30の紫外線を照射した時の発光スペクトルのチャートである。

【図1】

